

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-052983

(43)Date of publication of application : 07.03.1991

(51)Int.Cl.

C09K 3/00
C08J 7/04
// C09D123/26

(21)Application number : 01-187006

(71)Applicant : SANYO KOKUSAKU PULP CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1989

(72)Inventor : KIMURA ITSUO
NOBORI KENTARO

(54) COATING COMPOSITION FOR POLYOLEFINIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition having an improved adhesive force and solubility in organic solvents by using a resin prepared by graft- copolymerizing an α, β -unsaturated dicarboxylic acid (anhydride) to a propylene- α -olefinic copolymer and subsequently esterifying the grafted copolymer.

CONSTITUTION: A propylene- α -olefinic copolymer preferably containing $\geq 50\text{mol}\%$ of the propylene component is graft- copolymerized with 0.1-20wt.% of an α, β -unsaturated dicarboxylic acid (anhydride) such as maleic acid, itaconic acid or mesaconic acid. A part of the carboxyl groups or acid anhydride groups of the prepared graft copolymer are esterified with a compound such as a $\geq 5\text{C}$ higher alcohol having one or more hydroxyl groups, an oligomer or polymer thereof. The prepared resin is used to provide the objective coating composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-52983

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月7日

C 09 K 3/00
C 08 J 7/04
// C 09 D 123/26

CES R
PFA F

6779-4H
7446-4F
7107-4J

審査請求 有 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物

⑯ 特 願 平1-187006

⑰ 出 願 平1(1989)7月19日

⑱ 発 明 者 木 村 逸 男 山口県岩国市飯田町2-5-18

⑲ 発 明 者 登 賢 太 郎 山口県岩国市昭和町3-9-10

⑳ 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 滝田 清暉

明細書

1. 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物

2. 特許請求の範囲

プロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を0.1ないし20重量%グラフト共重合した後、カルボキシル基又は酸無水物基の一部を、少なくとも1個の水酸基を持ち且つ炭素数が5以上である化合物でエステル化して得られる樹脂を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物。

3. 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明はポリオレフィン系樹脂成形品の表面を塗装するために、又、ポリオレフィン系樹脂成形品に他の基材を接着する場合の密着力を向上させるために使用するコーティング組成物に関する。

《従来の技術》

ポリオレフィン系樹脂は優れた性質を持ち且つ

価格が安いことから、最近、家庭電化製品や自動車部品等に対する使用量が増加している。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は無極性であるため或いは高結晶性であるため、塗装したり、他の基材を接着することが困難であるという欠点を有している。

係る欠点を解決するために、従来、ポリオレフィン系樹脂成形品に塗装したり他の基材を接着するに際し、表面に火炎処理やコロナ放電処理等の処理を施し付着性を向上させることが行われていたが、係る処理は、処理操作が煩雑である上、複雑な形状の成形品の場合には均一に処理することができず実用性に欠けるという欠点があった。そこでこのような表面処理を行うことなく塗装や接着に対する改善を行うために、ポリオレフィン系樹脂に対して付着性のある各種のプライマー組成物が提案されている。

例えば、特公昭62-21027号には、プロピレン-エチレン共重合体にマレイン酸又はその無水物をグラフト共重合したプライマー組成物が

開示されている。しかしながら、上記プライマーは付着性、耐候性及び耐溶剤性に優れているものの、溶剤に対する溶解性が劣るために、保存時に粒状の非溶解物が生成し、これが原因となって塗装した塗膜に粒状の凹凸が生じ、外観を著しく損じたり或いはスプレー塗布性が悪化し、得られた塗膜が不均一となり付着性にバラツキが生じるという欠点がある。

又、特公昭61-11250号にはモノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルをグラフト共重合した α -オレフィン共重合体が開示されているが、モノオレフィンジカルボン酸モノアルキルエステルはグラフト反応におけるグラフト効率が悪く実用性に欠ける。更に、メタノール等の低級アルキルアルコールでエステル化した場合に溶解性が多少向上するものの、保存安定性に劣る上スプレー適性に劣る等、未だ前記従来の欠点を解決するものは得られていないのが実状である。

又、特開昭62-283134号には、マレイン酸をグラフト重合したエチレン-プロピレン共

重合体に官能基を含む不飽和モノマーをグラフト重合した組成物が開示されているが、グラフト効率が低いために、前記のものと同様、得られた共重合体は溶剤への溶解性やスプレー適性に劣るという欠点がある。

上記の如き、一連のグラフト共重合化に対して、カルボキシル基を含有する変性ポリプロピレンの塩素化物を使用する方法が、例えば特公昭50-10918号、特開昭57-36128号、特公昭63-36624号等を開示されている。

しかしながら、これらの塩素化物からなるプライマーは、ポリオレフィンに対する付着性は良いものの耐候性や耐溶剤性に劣るという共通した欠点があり、耐候性の要求される屋外用塗料や耐ガソリン性の要求される自動車用途には使用することができず、その用途は極めて限定されているという欠点を有していた。

《発明が解決しようとする課題》

以上の如く、ポリオレフィン系樹脂成形品に対して塗装したり他の基材を接着する場合にはプラ

イマー処理を施すことが实际的であるが、密着性、耐候性、耐溶剤性、液の安定性、スプレー適性等の全てを満足するプライマー組成物は無いのが現状であり、更に改善が求められていた。

本発明者等は、従来の係る欠点を解決すべく鋭意検討した結果、プロピレン- α -オレフィン共重合体に α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合し、更にこの共重合体が含むカルボキシル基又は酸無水物基に、エステル結合によって炭素数5以上の化合物を結合させることにより有機溶剤への溶解性が飛躍的に改善され、更にスプレー適性が改善されることを見出し本発明に到達した。

従って本発明の第1の目的は、ポリオレフィン系樹脂成形品の表面塗装として好適なコーティング組成物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、ポリオレフィン系樹脂成形品に他の基材を接着させるに際して使用するプライマーとして好適なコーティング組成物を提供することにある。

《課題を解決するための手段》

本発明の上記の諸目的は、プロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を0.1ないし20重量%グラフト共重合した後、カルボキシル基又は酸無水物基の一部を、少なくとも1個の水酸基を持ち且つ炭素数が5以上である化合物でエステル化して得られる樹脂を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物によって達成された。

本発明のコーティング組成物の原料であるプロピレン- α -オレフィン共重合体は、プロピレンを主体としてこれに α -オレフィンを共重合したものであり、特にブロック共重合体よりランダム共重合体の方が好ましい。 α -オレフィン成分としては例えばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等を例示することができる。

本発明においては、共重合体におけるプロピレ

ン成分と α -オレフィン成分との比に特に制限はないが、プロピレン成分が50モル%以上であることが好ましい。

又、プロピレン- α -オレフィン共重合体にグラフト共重合する α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物が挙げられる。 α 、 β -不飽和ジカルボン酸のエステルもグラフト可能であるが、グラフト効率が悪く実用的でない。

本発明において、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合によって導入する量は0.1~20重量%であり、好ましくは1~10重量%である。0.1重量%より少ない場合には得られた組成物の溶解性が悪く、又、上塗り塗料のプライマーに対する密着性が悪くなり、20重量%より多いとポリオレフィンに対する密着性が悪くなる。

プロピレン- α -オレフィン共重合体に α 、 β

-不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下でプロピレン- α -オレフィン共重合体を融点以上に加熱溶融して反応させる方法（溶融法）、プロピレン- α -オレフィン共重合体を有機溶剤に溶解させた後ラジカル発生剤の存在下に加熱攪拌して反応させる方法（溶液法）等、公知の方法によって行うことができる。

溶融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押出し機等を使用し、融点以上300℃以下の温度で反応させるので、操作が簡単である上短時間で反応を終了させることができるという利点がある。

一方、溶液法においては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが好ましい。反応温度は100~180℃であり、副反応が少なく均一なグラフト共重合体を得ることができるという特徴がある。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中から適宜選択することができるが、特に有機過酸化物が好ましい。

上記有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)-ヘキシソ-3-ジ-1-ブチルパーオキシド、1-ブチルハイドロパーオキシド、1-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられる。

本発明における α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合したプロピレン- α -オレフィン共重合体が有しているカルボキシル基又は酸無水物基は、少なくとも1個の水酸基を含む化合物とエステルを形成して結合させることが可能である。

本発明においては、上記少なくとも1個の水酸基を持つ化合物として炭素数が5以上あるものを使用する。炭素数が4以下では溶剤への溶解性向上の効果が少ない。炭素数が5以上であればどんなものでも効果があり、アルコール、ジオール、水酸基を持ったオリゴマー或いはポリマー等を用い

ることができる。具体的にはアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の脂環式或いは芳香族アルコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサンジオール、クレゾール等のジオール、末端に水酸基を持ったオリゴマー或いは末端に水酸基を持ったマクロマー、末端に水酸基を持った液状ポリブタジエン、末端に水酸基を持ったポリオレフィン等が挙げられるが、特に高級アルコール、オリゴマー又はポリマーが効果的であり好ましい。このような化合物の水酸基の数は1個以上であれば何個でも良いが、数が多いとエステル化の際に架橋によりゲル化することがあるので、1個又は2個であることが好ましい。

α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合したプロピレン- α -オレフィン共重合体を水酸基を持った化合物でエステル化

する量は特に制限されるものではないが、カルボキシル基又は酸無水物基の25モル%以上とすることが好ましい。エステル化の方法は、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合したプロピレン- α -オレフィン共重合体を融点以上に加熱熔融させて反応させる方法、又は有機溶剤に溶解させて反応させる方法の何れでも良く、前述の α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合させる反応の場合と同様の方法及び装置で行うことができ、グラフト反応に引続いて行っても良い。

エステル化を熔融法で行う場合の反応温度は、ポリマーの融点以上水酸基を持った化合物の沸点以下の温度で行い、反応時間は10分～3時間である。

エステル化を溶液法で反応させる場合の反応温度は80～160℃であり、反応時間は1～20時間である。

どちらの方法でエステル化反応させる場合も無機酸、有機酸、第3級アミン等の触媒を使用する

ことが好ましい。勿論触媒を用いずに反応させることもできる。又、水酸基を持った化合物とカルボキシル基とでエステル化する場合には水が生成するので、反応を促進するために生成した水を系外に除去することが望ましい。

尚、ポリオレフィンに α 、 β -不飽和ジカルボン酸をグラフト共重合し、更に高分子間反応によりポリマーをグラフトさせるという技術が従来から樹脂改質材の分野では知られており、例えば特開昭60-233131号に開示されているが、この技術は本発明とは全く異なった技術分野に属する。即ち、これらの改質材の用途では、原料として本発明で使用するプロピレン- α -オレフィン共重合体を用いると強度が弱くなるので使われることが無い上、エステル化の際に反応させる化合物も、本発明で使用するような低分子化合物ではなく高分子量のポリマーを主とする。従って、改質材用途のグラフト共重合体は本発明におけるものとは異なり、有機溶剤に溶解性を全く示さないという決定的な違いがある。

本発明において得られた樹脂は有機溶剤に対する溶解性が良好である。溶解性が改善される理由は必ずしも明確ではないが、エステル化により形成された側鎖が、ポリマー主鎖の結晶化を妨げるためと推定される。

このような溶解性が良好な樹脂をコーティング組成物とすることにより、コーティング組成物保存時に粒状の非溶解物が生成することがないので、これを塗料として使用した場合には平滑な塗膜を得ることができることはもとより、プライマーとして使用した場合には、スプレー塗布適性が良好であるので、均一に塗布される結果付着性のバラツキが無く安定した性能を得ることができる。

本発明のコーティング組成物は有機溶剤に溶解させた状態で用いられ、本発明の樹脂の濃度は1～40重量%である。40重量%を超えると低温で粒状の非溶解物が生成するので好ましくない。有機溶剤としては芳香族系のものを使用することが好ましい。又、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキ

ド樹脂等の他の樹脂を添加しても良く、更に、必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を加えることも差し支えない。

又、本発明のコーティング組成物には、公知の方法によって顔料を分散させることができる。コーティングはハケ塗りやスプレー塗布などによって行い、ポリオレフィン系樹脂表面に平滑な塗膜を形成せしめることができる。

尚、本発明におけるポリオレフィン系樹脂とはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエン共重合体等を言うが、本発明のコーティング組成物はエステル構造を有するために、ポリオレフィン系樹脂以外のプラスチックに適用することも可能であり、特にポリエステル樹脂に対して付着性が大きく好適に使用することができる。

本発明のコーティング組成物はプライマーとして使用することができることはもとより、ポリオレフィン系フィルム用印刷インキのビヒクルとしても使用可能なことは言うまでもない。

（発明の効果）

本発明のポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物は、プロピレン- α -オレフィン共重合体に α 、 β -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合した後そのカルボキシル基又は酸無水物基にエステル結合により炭素数5以上の化合物を結合させた構造を有しているため、有機溶剤への溶解性が良く保存安定性やスプレー適性に優れている。従って、ポリオレフィン系樹脂成形品に対する塗料として、又他の基材を接着する場合のプライマーとして適用した場合、スプレー塗布適性に優れるために付着性がバラつくことなく安定した性能が得られる。

（実施例）

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。
実施例1.

攪拌器、冷却管及び滴下ロートを取り付けた三口フラスコ中でプロピレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分75モル%、数平均分子量

17,000）100gをトルエン400gに加熱溶解させた後、系の温度を140℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸10gとジクミルパーオキサイド2gをそれぞれ2時間かけて滴下させ、その後3時間反応させた。反応後室温まで冷却した後、反応物を大量のアセトン中に投入して精製し、グラフト量6.2重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。

次に、得られた無水マレイン酸グラフト共重合体100gを三口フラスコ中で加熱溶解して20重量%のトルエン溶液とし、オクチルアルコール7gを加えて120℃で5時間反応させた。反応生成物を赤外分光光度計で分析したところ完全にエステル化していることが確認された。得られた共重合体の20重量%トルエン溶液は透明で未溶解物は見られず、-5℃の環境下に保存しても流動性を示した。

実施例2～8.

第1表に示した原料、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸及び水酸基を持った化合物を用いて実施例1

と同様にしてコーティング組成物用樹脂を得た。

得られた樹脂の物性は第1表に示した通りである。尚、第1表に用いた水酸基末端スチレンオリゴマーとはリビング重合或いはラジカル重合等の公知の方法によって得られるものであり、分子量1,200のものを用いた。又、水酸基末端ポリブタジエンとしては分子量1,000のものを用いた。

比較例1～4.

第1表に示した原料、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸及び水酸基を持った化合物を用い、実施例1と同様な操作を行ってコーティング組成物用樹脂を得た。尚、比較例1及び2ではエステル化を行わなかった。

得られた樹脂の物性は第1表に示した通りである。

第 1 表

	原 料			α 、 β -不飽和ジカルボン酸のグラフト			エ ス テ ル 化		20% トルエン 溶液の性状	貯 蔵 安定性
	プロピレンの 割合 (モル%)	α -オレフィンの 種類	α -オレフィンの 割合 (モル%)	種 類	添加量 重量%	グラフト量 重量%	種 類	添加量 重量%		
実施例 1	75	1-ブテン	25	無水マレイン酸	10	6.2	オクチルアルコール	7	透明に溶解	良 好
実施例 2	75	1-ブテン	25	無水マレイン酸	10	6.2	水酸基末端スチレン オリゴマー	30	透明に溶解	良 好
実施例 3	75	1-ブテン エチレン	20 5	無水マレイン酸	10	6.4	フェノール	7	透明に溶解	良 好
実施例 4	65	エチレン	35	無水マレイン酸	10	5.8	アミルアルコール	5	透明に溶解	良 好
実施例 5	55	1-ブテン	45	無水マレイン酸	10	6.7	ヘキシルアルコール	7	透明に溶解	良 好
実施例 6	75	1-ブテン	25	無水マレイン酸	5	2.2	水酸基末端液体状 ポリブタジエン	20	透明に溶解	良 好
実施例 7	75	1-ブテン	25	無水マレイン酸	20	10.4	ノナンジオール	10	透明に溶解	良 好
実施例 8	75	1-ブテン	25	無水イタコン酸	10	3.8	オクチルアルコール	5	透明に溶解	良 好
比較例 1	75	1-ブテン	25	無水マレイン酸	10	6.2	無		未溶解物有り	不 良
比較例 2	65	エチレン	35	無水マレイン酸	10	5.8	無		未溶解物有り	不 良
比較例 3	75	1-ブテン	25	無水マレイン酸	10	6.2	エチルアルコール	5	一部溶解	やや不良
比較例 4	100	無	0	無水マレイン酸	10	5.2	オクチルアルコール	7	溶解せず	未溶解

尚、貯蔵安定性は得られた樹脂液を密栓して室温で3ヶ月間保存した後、液に沈澱や浮遊物がないかを調べて評価した。実施例1～8は20重量%トルエン溶液、比較例1～4は7重量%トルエン溶液である。

実施例9～16。

実施例1～8で得た樹脂350g(20重量%トルエン溶液)と酸化チタン30gを混合し、サンドミルにて1時間顔料を分散させた後、芳香族系溶剤で適当な粘度に希釈して、トルエンで表面を洗浄したポリプロピレン板にスプレー塗布した。約10分間室温で放置乾燥した後、二液型ウレタン系塗料をスプレー塗布し、10分間室温で放置した。次に、熱風乾燥器を用いて、80℃で30分間強制乾燥した。得られた塗膜板を室温で7日間放置した後塗膜の試験を行った結果は第2表に示した通りである。

尚、塗膜の外観、付着性、耐ガソリン性、耐湿性及び耐水性は次のようにして評価した。

塗膜の外観：

塗膜の外観を目視にて観察した。

付着性：

塗膜表面にカッターで切れ目を入れて1mm間隔で素地に達する100個のゴバン目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥がし、残存するゴバン目の数を測定した。

耐ガソリン性：

塗膜表面に素地に達する切れ目を入れ、レギュラーガソリンに4時間浸漬後、塗膜の状態を目視にて観察した。

耐湿性：

50℃、相対湿度95%以上の雰囲気中に240時間放置した後、塗膜の状態を目視にて観察した。

耐水性：

50℃の温水に240時間浸漬した後、塗膜の状態を目視にて観察した。

第 2 表

	プライマー樹脂	塗膜の外観	付着性	耐ガソリン性	耐湿性	耐水性
実施例 9	実施例 1	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 10	実施例 2	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 11	実施例 3	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 12	実施例 4	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 13	実施例 5	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 14	実施例 6	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 15	実施例 7	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
実施例 16	実施例 8	良 好	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
比較例 5	比較例 1	凹凸あり	80/100	異常なし	異常なし	異常なし
比較例 6	比較例 2	凹凸あり	99/100	異常なし	異常なし	異常なし
比較例 7	比較例 3	凹凸あり	100/100	異常なし	異常なし	異常なし
比較例 8	比較例 4	—	—	—	—	—

比較例 5 ～ 8.

比較例 1 ～ 4 で得た樹脂（7 重量%トルエン溶液）を用いて実施例 9 ～ 16 と同様な方法で塗装板を作製し、塗膜の試験を行った結果は第 2 表に示した通りである。

尚、比較例 8 の樹脂の場合には樹脂が溶解せずプライマー組成物を作製することができなかった。

特許出願人 山陽国策バルブ株式会社

代理人 弁理士 滝田 清 輝